

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-192545

⑬ Int. Cl.

B 32 B 15/08

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

2121-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)8月2日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 加工性、耐食性の優れた缶用ラミネート鋼板

⑯ 特 願 昭63-15836

⑰ 出 願 昭63(1988)1月28日

⑱ 発 明 者 大 八 木 八 七 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内⑲ 発 明 者 林 知 彦 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内⑳ 発 明 者 西 田 浩 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
会社第3技術研究所内

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

加工性、耐食性の優れた缶用ラミネート鋼板

2. 特許請求の範囲

薄鋼板の片面に溶めつき皮膜を有し、もう一方の面にはクロム皮膜または溶めつき皮膜とその表面にクロム皮膜を有し、さらにその上層に、融点が200〜240℃であり、非晶質構造を有する、10〜100μmのポリエステル樹脂皮膜を有する事を特徴とする加工性、耐食性の優れた缶用ラミネート鋼板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ビール、炭酸飲料、ジュースあるいは一般食品等を内容物として充填・保存するための金属容器(缶)用鋼板に関するものであり、底と缶胴を一体として成形される2ピース缶および蓋材として利用される。

(従来の技術)

金属容器用鋼板としては、“ブリキ”あるいは

“ティンフリースチール”(電解クロム酸処理鋼板)が良く知られており、溶接缶、接着缶あるいはD1缶(絞りとしごき加工により成形される缶)用素材として用いられている。これらの素材は、製缶加工の前または製缶加工後に5〜10μmの厚さの有機塗膜をして用いられる事が多く、耐食性は主として有機塗膜に頼っている現状にある。例えば特開昭54-94595号公報や特開昭54-13268号公報には鋼板に塗膜を施した後D1加工を行うことが提案されている。

その際、有機塗膜としては、一般にエポキシ、エポキシ-フェノール、ビニル、ポリエステル等の熱硬化性塗料が用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

底と缶胴を一体として成形される2ピース缶の場合、2〜3回に及ぶ絞り加工(DRD缶)、あるいは2面の絞り加工後2〜3回のしごき加工(D1缶)により成形されている。素材としては、溶めつき鋼板(ブリキ)あるいはアルミニウム板が使用されているが、ブリキの場合、耐食性が不

特開平1-192545 (2)

十分なため成形後2面に亘り内面塗装を行なっている状況にある。1面の塗装では、塗膜が鋼板表面を完全に被覆できないため内容物中への鉄溶出がおり、味・フレーバーの低下、更には穿孔傷の発生にいたるという問題がある。

本発明は、2ピース缶におけるこのような問題を解決するため、耐食性の極めて優れた缶用鋼板を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、薄鋼板の片面にSnめっき、もう一方の面にSnめっきおよび/またはクロム皮膜を有し、その上に、融点が200〜240℃であり、非晶質構造を有する、10〜100μmのポリエステル樹脂皮膜を有する事を特徴とする。

缶外面に対しては、しごき加工時の潤滑性が重要なためSnめっき皮膜が必要であり、1.0〜10.0g/㎡程度の付着量が必要とされる。その際、Sn-Fe合金層は硬くて脆いため潤滑面としての観点からは出来るだけ低く抑える必要がある。Snめっき後の溶融処理による光沢ある外観を必要とする

時でも合金層量は出来るだけ低く、例えば0.5g/㎡(類として)程度以下に抑える必要がある。

缶内面に対しては、耐食性の確保が最も重要である。このために本発明では、DI加工前に10〜100μmの特定のポリエステル樹脂皮膜を鋼板表面上に積層し、加工後の缶内面においても被覆性の良い皮膜を得る事を目的とする。

以下に本発明に必要なポリエステル樹脂皮膜の特性につき詳述する。先ず最初にポリエステル樹脂皮膜の厚さについてであるが、10〜100μmの範囲に限定した。10μm未満ではDI成形後の皮膜厚が3〜4μm程度になり、皮膜欠陥の発生が避け得ないため、耐食性の向上は期待出来ない。

皮膜厚さとしては厚い方が耐食性的には有利であるが、コスト面を考慮すると余りに厚い皮膜は実用的でないためその上限は100μmとした。耐食性、コスト両面より考え、より望ましい範囲は30〜60μmである。

次に、ポリエステル樹脂の融点を200〜240℃

と特定した理由を説明する。DI成形の場合、絞り加工後の缶胴壁をしごき加工により大きく減少させることを特徴としている。例えば、市販のビール缶の場合、0.30mm〜0.10mmと約1/3になるまで加工される。この加工時に非常に大きな熱(材料発熱+摩擦熱)が発生し、素材温度は約200℃程度まで上昇することを知見したものである。

積層した樹脂の融点が低い場合、DI成形の途中にて樹脂の融解が起こり、パンチ表面へ樹脂が附着し連続成形上の問題を生じると共に、成形缶内面における樹脂の被覆性が極端に劣化し、耐食性の向上に寄与しない事になる。従って、樹脂の融点としては200℃を下限とした。

一方、樹脂融点の上限であるが、これは本発明鋼板の製造技術上の問題と関連するものである。本発明鋼板を製造する場合、金属めっきを先に行ない、その後樹脂を積層する方が合理的である。なぜなら、ポリエステル樹脂の下には、密着性を安定させるため、少なくともクロム皮膜の存在が

必要であり、更に耐食性向上のためにはSnめっきをその下層に有する事が望ましい。また、缶外面に相当するSnめっきにも軽度のクロメート処理を行なう必要がある。

従って、脱脂・酸洗後の鋼板の片面/または両面に先ずSnめっきを行ない、次にクロム酸中にて電解処理(ラミネート面側:缶内面)および浸漬処理(非ラミネート面側:缶外面)からなる片面電解処理を同時に行ない、最終段階にてポリエステル樹脂を積層する。このプロセスが最も省工程であり、積層後に樹脂層に"傷"を入れたりする心配も無い。

そこで、樹脂融点の上限原料との関連であるが、一つには錫の合金化の問題であり、更にもう一つには樹脂の結晶制御の問題である。積層されたポリエステル樹脂の結晶構造をいかにコントロールすべきかは難しい問題であるが、非晶質構造のポリエステル樹脂であれば、厳しいDI成形にも十分耐えられ成形後の被覆性も極めて優れたものであることを知見し本発明に至った。延伸構造ある

特開平1-192545(3)

いはランダム配向構造（結晶構造）を有するポリエステル樹脂の場合、D1成形が不能であるか、成形はできたとしても成形時に多数のクラックが発生し、樹脂の被覆性は悪く、実用的な特性を有していない。

従って、本発明では積層されるポリエステル樹脂は、一度融点以上に加熱され、融点以上の温度より水冷され、非晶質構造にする。従って、鋼板そのものの温度を樹脂の融点以上に加熱することが必要になるが、その温度が余り高い場合、既に存在しているSnめっき層に過度の合金化反応が起こり、缶外面での耐腐性の低下、あるいは缶内面の耐食性の低下をもたらすため、鋼板の加熱温度は250℃に制約される。この温度にて樹脂を非晶質化するためには、その融点は約10℃程度低いことが必要であり、樹脂融点の上限を240℃とした。

本発明に用いられるポリエステル樹脂としては、原料としてテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸あるいはセバシン酸等を含む2環系酸成分と、

エチレングリコール、ブチレングリコール、ブタンジオール、その他のジオール成分とから構成される熱可塑性コポリエステルあるいはコポリエステルブレンドが使用され、これらをエステル化したものが使用される。

（作用）

このように、樹脂の融点および結晶構造を特定することにより、D1成形時における外面の潤滑性、内面の耐食性ともに優れた表面処理鋼板を得ることが出来る。

樹脂そのものを耐食性面と考えた場合、非晶質構造は必ずしも好ましいものではないが、缶側壁のポリエステル樹脂は、しごき加工時にいわゆる延伸加工に近い加工を受けるため、少なからぬ配向性が生じる。そのため、D1加工後の外面印刷、あるいは内面の補修塗装を行なう場合の加熱等においても熱結晶の成長はなく、樹脂の脆化が起こらず、その後のネックドイン〜フランジ加工にも耐えることが出来る。

本発明に係わる鋼板を使用すれば、D1加工後

の樹脂被覆性が非常にすぐれているため、缶内面を洗浄するだけで無塗装にて使用することができ、D1加工後の内面塗装工程を大幅に削減することが出来る。

本発明の鋼板は、D1缶およびDRD缶等の2ピース缶以外の厳しい加工条件にあるすべての缶体に適用可能である。

以下に実施例を述べる。

（実施例1）

板厚0.50mmの鋼板を樹脂・酸洗後、その片面に通常のフェロスタン浴中にてSnめっき（付着量8g/m²）を行ない、次いでクロム酸を主成分とするめっき浴中にて、もう一方の面に金属クロム（付着量6.8mg/m²）および水和酸化クロム皮膜（付着量Crとして1.8mg/m²）を電解にて形成させ、Snめっき面は無電解のクロメート処理を行なった。

その後、鋼板を加熱し、Snめっき皮膜を有しない面にポリエチレンテレフタレート/イソフタレートよりなる融点225℃の2軸延伸ポリエステ

ルフィルム（50μm）を170℃にて予備接着後、更に温度を上げポリエステルフィルムを溶解することにより延伸配向を無くし、板温が240℃になったところで水冷し、非晶質化した。

この際、生成したSn-Fe合金層厚は、0.35g/m²と極く少量であった。出来上がった鋼板の樹脂面が缶内面となるようにして、フランジ径110mmより2mmの絞りおよび3段のしごき加工により直径46mmの缶を作成した。この時、側壁の厚さは、0.20mmでありしごき加工により0.30mmの板厚減少した事になる。

成形缶を弱アルカリ性クリーナーにて脱脂後、缶内面塗膜の健全性を評価するため、1%の食塩水を缶内に滴注後、電極を挿入し、缶体を陽極にして5Vの電圧を印加した。流れた電流値は、0.3mAと極めて小さくD1成形後のポリエステルフィルムの被覆性が良好なことが証明された。

（実施例2）

板厚0.30mmの鋼板を樹脂・酸洗後、通常のフェロスタン浴中にて表面異なった付着量のSnめ

特開平1-192545(4)

を(付着量 $5.6/2.7\text{ g/m}^2$)を行ない、ついでクロム酸を主成分とする浴中で、両面めっき側に金属クロム(付着量 2.8 mg/m^2)および水和酸化クロム皮膜(付着量 Cr として 1.6 mg/m^2)を電解にて形成させ両面めっき側には浸漬処理にて 3 mg/m^2 のクロム皮膜を形成させた。

その後、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレートおよびポリブチレンテレフタレートをブレンドして得られた融点 215°C の2軸延伸ポリエスチルフィルム($40\mu\text{m}$)を実施例1と同様の方法にて両面めっき側に非晶質状態にて積層した。この際の最高到達温度は 230°C であり、 Sn の溶融は起こらず、めっきままの乳白色の外観であった。

DI成形としては、ブランク径 13.8 mm より2回の絞り成形と3段のしごき加工により、側壁の板厚 0.10 mm になる積層を行った。DI成形上の問題は全くなく、極めてスムーズな加工を行なうことが出来た。実施例1と同様の方法で内面皮膜の連続性を調べたところ、電流値は 0.5 mA と極めて

優れたものであった。

〔比較例1〕

実施例1と同様の方法でめっきを行なった後、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレートフィルムを積層する際、水冷せず大気中での徐冷を行ない、結晶性の構造を有する皮膜を作成した。

加工および評価も実施例1と同様の方法で行ない、内面皮膜の連続性を調べたところ、電流値は 80 mA と大きな値を示し、加工による皮膜欠陥の発生が多いことが判明した。

〔比較例2〕

実施例1と同様の方法でめっきを行なった後、融点が高いポリエチレンテレフタレート(融点 265°C)を積層するため、最高到達温度 285°C にて積層・急冷したサンプルを作成した。

実施例1と同一の条件にてDI成形を試みたが外面潤滑不良のため、数箇所での連続成形が出来ず実用的な成形性は得られなかった。

〔実施例3〕

実施例2と同様の方法でめっきを行なった後、

両めっき側に熱硬化エポキシ系塗料を $7\mu\text{m}$ 塗布(205°C , 16 min .焼き付け)後、その面を内面としてDI成形を行なった。

DIは問題なく行なう事が出来たが、内面面皮膜の連続性は、電流値 230 mA と極めて大きく実用性のない性能であった。

特許出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 大 関 和



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.